



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

**PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC**

**Projeto de Pesquisa - Polímeros de ciclodextrinas na obtenção de  
nanopartículas metálicas: síntese e aplicação**

**Plano de Trabalho - Nanocompósitos de prata e polímeros de  
beta-ciclodextrinas na fotocatalise do azul de metileno**

Área do conhecimento: Química

Subárea do conhecimento: Cinética Química e Catálise

Especialidade do conhecimento: Síntese e Caracterização de Compostos Orgânicos  
com Atividade Biológica

Relatório Final

Período da bolsa: de agosto de 2019 a julho de 2020

Este projeto foi desenvolvido com bolsa de iniciação científica PIBIC/COPES

Orientadora: Dra. Zaine Teixeira Camargo

Autora: Mariane Silva da Cruz



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

## **SUMÁRIO**

<b>1. ATIVIDADES REALIZADAS</b>	<b>4</b>
<b>2. JUSTIFICATIVA DE ALTERAÇÃO NO PLANO DE TRABALHO</b>	<b>7</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>8</b>
<b>3.1 CICLODEXTRINAS</b>	<b>8</b>
Figura 1 - Estrutura da $\beta$ -ciclodextrina (esquerda) e representação espacial no formato tronco-cônico (direita). Fonte: Szejtli (2013), adaptado por De Souza (2017).	9
Figura 2 - Fórmula estrutural plana das três formas de ciclodextrina com 6, 7 e 9 monômeros de glicose, respectivamente. Fonte: Nikitenko e Prassolov (2013).	9
Figura 3 - Redes poliméricas de $\beta$ -ciclodextrina utilizando a epícloridrina como agente ligante. Fonte: Oliveira, 2015.	10
<b>3.2 NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS</b>	<b>10</b>
Figura 4: Representação de materiais na forma bulk e na forma de nanopartículas. Nota-se que há um aumento da área de superfície com nanopartículas. Fonte: Salem and El-Diastry (2013)	11
<b>3.3 NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs)</b>	<b>11</b>
Esquema 1 - Rotas sintéticas usadas por Souza et al. (2018) para obter o polímero de $\beta$ -CD. Fonte: Própria (2020).	13
<b>3.4 PROPRIEDADES DO AZUL DE METILENO</b>	<b>13</b>
<b>3.5 LEGISLAÇÃO AZUL DE METILENO BRASIL</b>	<b>14</b>
<b>3.6 FOTOCATÁLISE DO AZUL DE METILENO</b>	<b>15</b>
Figura 5: Mecanismo de fotocatalise de um semicondutor. Fonte: Andrade, 2011.	16
<b>4 OBJETIVO GERAL</b>	<b>17</b>
<b>4.1 Objetivos Específicos</b>	<b>17</b>
<b>5. METODOLOGIA</b>	<b>17</b>
<b>5.1 Reagentes e solventes</b>	<b>18</b>



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

Tabela 1- Reagentes e solventes utilizados nas sínteses. Fonte: Própria (2020)	18
Esquema 2- Etapas para síntese, caracterização e avaliação da capacidade de fotocatalise adsorção e catálise do polímero de $\beta$ -CD. Fonte: Própria (2020)	19
<b>5.2 Síntese de <math>\beta</math>-CD com ácido cítrico (MÉTODO 1)</b>	<b>19</b>
Esquema 3 - Principais etapas de síntese do polímero de $\beta$ -CD reticulado com ácido cítrico. Fonte: Própria (2020)	20
<b>5.3 Polímero 2 (MÉTODO 2)</b>	<b>20</b>
<b>5.4 Preparação de nanopartículas de prata com polímero de <math>\beta</math>-CD funcionalizado com ácido cítrico</b>	<b>20</b>
<b>5.5 Ensaios de Fotólise e Fotocatalise</b>	<b>21</b>
Esquema 4 - Representação gráfica dos ensaios de fotólise e fotocatalise. Fonte: Autoria própria (2020)	22
<b>5.6 Espectroscopia no UV-Vis</b>	<b>22</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>23</b>
<b>6.1 Síntese e Caracterização FTIR</b>	<b>23</b>
Figura 6 - Secagem do polímero de $\beta$ -ciclodextrina reticulado com ácido cítrico. Fonte Própria (2020)	23
Figura 7 - Materiais obtidos na tentativa de síntese de polímero de $\beta$ -CD com ácido cítrico sem a etapa de liofilização. Fonte: Própria (2020).	24
Figura 8 - Polímero de $\beta$ -CD reticulado com ácido cítrico com a etapa de liofilização.	25
<b>6.2 Espectroscopia no UV-Vis</b>	<b>25</b>
Figura 9 - Nanopartículas de prata em solução aquosa com polímero de $\beta$ -ciclodextrina reticulado com ácido glutâmico. Fonte: Autoria Própria (2020).	26
Figura 10 - Soluções de azul de metileno 6mg/L (i) corante na presença nanocompósito de $\beta$ -CD@nanopartículas de prata após exposição à radiação solar; (ii) corante sem nanocompósito e exposto à radiação solar [fotólise]; (iii) corante na presença nanocompósito de $\beta$ -CD@nanopartículas de prata protegido da exposição de radiação solar.	27
<b>7. CONCLUSÃO</b>	<b>28</b>
<b>8. PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>29</b>
<b>9. OUTRAS ATIVIDADES</b>	<b>29</b>



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

**10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**31**

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AgNPs - Nanopartículas de prata

AM - Azul de Metileno

CD - Ciclodextrina

PCD - Polímero de  $\beta$ -ciclodextrina

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

UV-Vis - Espectroscopia de absorção eletrônica no UV-Vis

$\alpha$ -CD - Alfa-ciclodextrina

$\beta$ -CD - Beta-ciclodextrina

$\gamma$ -CD - Gama-ciclodextrina

**1. ATIVIDADES REALIZADAS**

- **De outubro a novembro de 2019:** foram feitas reuniões semanais do grupo de pesquisa (alunos de graduação e mestrado) sob a orientação da Profa. Dra. Zaine Teixeira Camargo. Foram realizados estudos dirigidos acerca da  $\beta$ -ciclodextrina, das nanopartículas de prata e do corante azul de metileno. Também foram feitos seminários de artigos publicados acerca do plano de trabalho. Por meio desses encontros do grupo de pesquisa foi possível um melhor entendimento dos objetivos propostos no projeto e, por consequência,



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

uma otimização dos ensaios. O acompanhamento dessa atividade se deu mediante reuniões uma vez por semana com duração média de 2 horas. No decorrer da pesquisa a busca na literatura é feita de forma contínua pela bolsista, agregando embasamento teórico aos resultados experimentais à medida que a presente pesquisa se desenvolve;

- **Entre os meses de agosto, setembro e outubro de 2019:** Houve, sem êxito, inúmeras tentativas de sintetizar o polímero de  $\beta$ -CD utilizando o ácido cítrico como agente reticulador. Por este motivo, foi alterado o polímero para realização dos ensaios de fotocatalise e fotólise do azul de metileno; O polímero adotado foi a  $\beta$ -ciclodextrina utilizando o ácido glutâmico como agente reticulador, sendo o mesmo polímero utilizado no plano de trabalho do PIBIC 2018/2019.
- **Nos meses de novembro, dezembro de 2019:** foi utilizado o polímero de  $\beta$ -CD reticulado com ácido glutâmico como redutor e estabilizante de nanopartículas de prata nos ensaios de fotocatalise;
- **Nos meses de novembro, dezembro:** a partir de uma solução estoque de  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$ , anteriormente preparada, as nanopartículas foram sintetizadas utilizando uma concentração inicial de prata iônica:  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ; E a partir destas nanopartículas sintetizou-se nanocompósitos, que foram as nanopartículas de prata inseridas nos polímeros de  $\beta$ -ciclodextrinas reticulado com ácido glutâmico;
- **Nos meses de novembro, dezembro de 2019:** foram feitos ensaios para avaliar a atividade fotocatalítica na presença de nanocompósito de  $\beta$ -CD@nanopartículas de prata, utilizando uma solução aquosa de azul de metileno (AM)  $6 \text{ mg L}^{-1}$  como agente de degradação. Utilizou-se  $30 \text{ mg}$  do material fotocatalisador ( $\beta$ -CD@nanopartículas de prata) e  $10 \text{ mL}$  da solução do corante.
- **Nos meses de novembro, dezembro de 2019:** Também foram realizados experimentos de controle para cada material e em duplicata: (1) degradação do corante na ausência do fotocatalisador (fotólise) e (2) adsorção do corante na superfície do fotocatalisador na ausência de radiação solar (adsorção). As



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

condições utilizadas durante estes testes foram as mesmas utilizadas na fotocatalise, ou seja, utilizou-se o mesmo tempo de reação, velocidade de agitação, irradiação de luz e mesmo horário de execução. Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação magnética sem exposição à luz solar durante 20 min, com o objetivo de atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre a superfície do catalisador e o corante. Em seguida, o sistema foi exposto à radiação solar a fim de iniciar-se o processo de degradação fotocatalítica. O processo durou 2h, no qual a cada 20 minutos foram recolhidas alíquotas de 1000  $\mu\text{L}$  na 1h inicial e após 2h foi retirada alíquota final (referente à 120 min de fotocatalise). Para se obter a concentração de AM ao longo do processo foram realizadas medidas do espectro de absorção UV-Visível no espectrofotômetro;

- **Nos meses de novembro, dezembro de 2019:** Foi feita a curva de calibração do azul de metileno com varredura entre os comprimentos de onda 200 nm e 700 nm. Posteriormente, foi feita a padronização da reação de fotocatalise e fotólise do azul de metileno;
- **Nos meses de novembro, dezembro de 2019:** Foi avaliada a capacidade de fotodegradação do polímero de  $\beta$ -CD reticulado com ácido glutâmico com nanopartículas de prata na fotocatalise do azul de metileno; As amostras líquidas foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular no UV-Vis em cubetas de quartzo de 1 mL, com caminho ótico de 1 cm, modelo UV-1800 da marca Shimadzu, localizado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), no Departamento de Química da UFS.
- **Mês de dezembro (2019) e janeiro (2020):** escrita do relatório parcial para entrega ao Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa (POSGRAP) da Universidade Federal de Sergipe.
- **Mês de Janeiro (2020):** A bolsista recebeu treinamento do equipamento de liofilização no dia 31 de janeiro de 2020 no Centro de Laboratório de Química Multiusuários II (CLQM), sob orientação do bolsista de laboratório João Harlley;



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

- **Mês de fevereiro (2019):** Escrita e submissão de resumo para a 43ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- **Mês de março a julho (2020):** Em virtude da quarentena do COVID-19 as atividades foram feitas de forma remota: escrita do relatório final para entrega ao Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa (POSGRAP) da Universidade Federal de Sergipe e participação de atividades de extensão da UFS e da Escola Virtual da Fundação Bradesco.

## **2. JUSTIFICATIVA DE ALTERAÇÃO NO PLANO DE TRABALHO**

Houve, sem êxito, inúmeras tentativas entre os meses de agosto, setembro e outubro (2019) de sintetizar o polímero de  $\beta$ -CD utilizando o ácido cítrico como agente reticulador. Por este motivo, foi alterado o polímero para realização dos ensaios de fotocatalise e fotólise do azul de metileno. O polímero adotado foi a  $\beta$ -ciclodextrina utilizando o ácido glutâmico como agente reticulador, sendo o mesmo polímero utilizado no plano de trabalho do PIBIC 2018/2019. A técnica de FTIR indicou que não houve formação de nanocompósito de  $\beta$ -CD utilizando ácido cítrico como agente reticulador, precisando assim de adaptação da metodologia com novos parâmetros. Consequentemente, os ensaios espectrofotométricos não foram possíveis para o nanocompósito de  $\beta$ -CD utilizando ácido cítrico como agente reticulador;

Contudo, é comumente indicado na literatura que a obtenção do nanocompósito de  $\beta$ -ciclodextrina reticulado com ácido cítrico é reprodutível e foi, inclusive, sintetizado pelo nosso grupo de pesquisa em 2018 pela aluna de mestrado Viviane Costa de Souza.

A presente bolsista tem feito investigações dos indicativos das sínteses não terem tido êxito no meses de agosto, setembro e outubro de 2019. Adaptações da metodologia foram feitas até março de 2020, antes da interrupção das atividades presenciais, como por exemplo, a utilização de bomba à vácuo e uma etapa de liofilização para preparo do polímero.

De fevereiro a março de 2020 foram feitos ajustes na metodologia de síntese do polímero de  $\beta$ -CD utilizando o ácido cítrico como agente reticulador, ajustes como



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

a introdução de uma etapa de liofilização e a etapa de secagem com uma bomba à vácuo.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 CICLODEXTRINAS

Há uma busca constante por materiais que sejam multifuncionais com impactos ambientais mínimos. Assim, tem crescido o estudo e a síntese de polímeros de ciclodextrinas (CD) já que estas apresentam propriedades importantes como a baixa toxicidade e a remoção de poluentes. Os usos e as aplicações de ciclodextrinas são versáteis pois estas formam complexos de inclusão, sendo insolúveis quando polimerizadas. Ademais, as ciclodextrinas apresentam facilidade para funcionalização devido a presença dos seus 21 grupos hidroxílicos (CHALLA et. al 2005).

As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos derivados do amido. São estruturadas em formato tronco-cônico possuindo cavidade interna de caráter apolar e a sua superfície externa é hidrofílica, como mostrado na Figura 1.

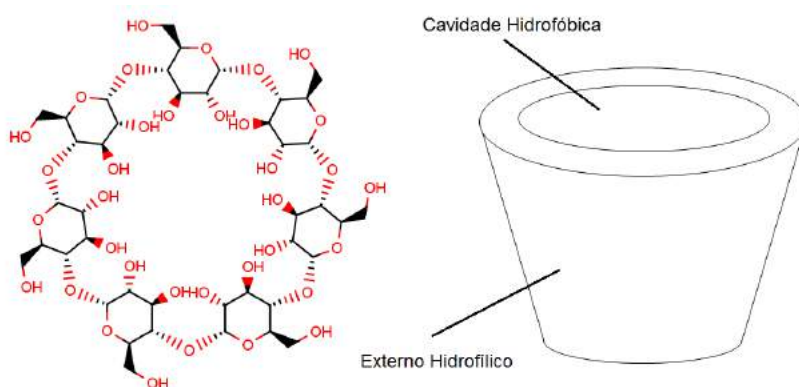


Figura 1 - Estrutura da  $\beta$ -ciclodextrina (esquerda) e representação espacial no formato tronco-cônico (direita). Fonte: Szejtli (2013), adaptado por De Souza (2017).





**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

As ciclodextrinas naturais são classificadas a partir da quantidade de unidades de glicose. A  $\alpha$ -CD tem 6 e a  $\gamma$ -CD tem 8 unidades de glicose, respectivamente (Figura 2). Já a  $\beta$ -CD, com 7 unidades de glicose, é a mais aplicada na área farmacêutica dentre as ciclodextrinas naturais. A grande aplicabilidade da  $\beta$ -CD se deve a sua disponibilidade e ao tamanho da sua cavidade, que permite o encapsulamento de vários fármacos (CHALLA et. al, 2005).

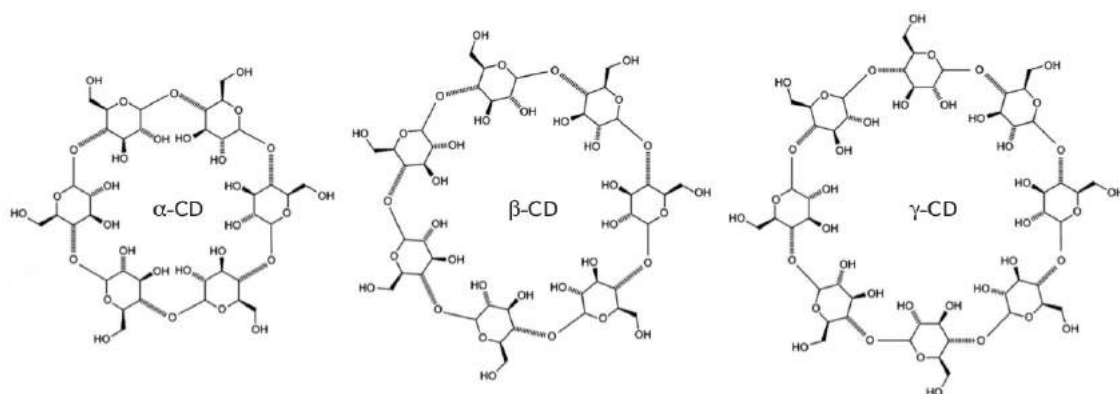


Figura 2 - Fórmula estrutural plana das três formas de ciclodextrina com 6, 7 e 9 monômeros de glicose, respectivamente. Fonte: Nikitenko e Prassolov (2013).

Devido ao caráter anfifílico da  $\beta$ -CD é possível incorporar moléculas poluentes na cavidade interna, como pode ser exemplificado no artigo de Crini e Crin (2012), em que os autores melhoraram o uso da  $\beta$ -CD na remoção de poluentes de efluentes industriais. No trabalho destes autores, a epícloroidrina é usada como agente ligante, isto é, a epícloroidrina tem a capacidade de modificar os grupos hidroxilas e construir redes poliméricas estáveis de  $\beta$ -CD, como é demonstrado na Figura 2. Entretanto, a desvantagem de usar a epícloroidrina como agente ligante é a sua toxicidade e sua potencialidade carcinógena quando hidrolisada. Como resultado, os autores obtiveram o polímero de CD-epícloroidrina insolúvel.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

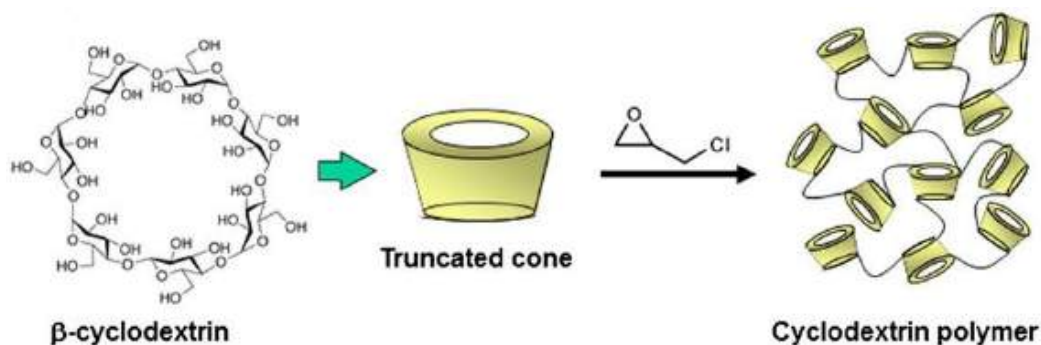


Figura 3 - Redes poliméricas de  $\beta$ -ciclodextrina utilizando a epicloroidrina como agente ligante.  
Fonte: Oliveira, 2015.

No trabalho de Zhao *et al.* (2009), foi utilizado o ácido cítrico como agente ligante para formar o polímero. Foi obtido como produto um polímero insolúvel com 65% de rendimento. O polímero de  $\beta$ -CD formado no trabalho de Zhao *et al.* (2009) apresentou uma grande capacidade de adsorção de azul de metileno e de fenol. Os resultados de adsorção revelaram que a cavidade interior e a propriedade de inclusão da  $\beta$ -CD foram mantidas no novo polímero de  $\beta$ -CD sintetizado.

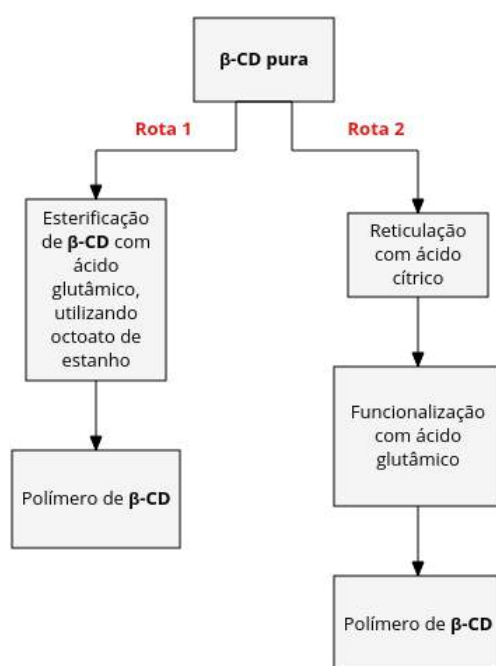
Bednarz e colaboradores (2011) apontam que o ácido cítrico se tornou um agente de reticulação mais viável do que epicloridrina, diisocianatos e dicarboxílico di-halogenetos ácidos, pois apresenta uma menor toxicidade. O ácido cítrico tem sido utilizado não apenas na esterificação de ciclodextrinas, mas também na reticulação amido ou celulose, polietileno e compostos hidroxí. Misturas de ácido cítrico-CD também foram usados em lã, poliéster e algodão acabamento de tecido. O ácido cítrico também tem sido usado como agente de reticulação para enxerto de CDs em materiais para melhorar suas propriedades de sorção.

No trabalho de Souza *et al.* (2018), desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, o objetivo foi sintetizar polímeros de  $\beta$ -CD insolúveis em água contendo ácido L-glutâmico a partir de dois métodos sob condições ácidas, que estão ilustradas no Esquema 1. Na primeira rota sintética a  $\beta$ -CD foi reticulada com ácido cítrico e depois funcionalizada com ácido L-glutâmico. Já segunda rota envolveu a esterificação de  $\beta$ -CD diretamente com o ácido L-glutâmico utilizando como catalisador o octoato de estanho. Os testes com alaranjado de metila apontado no



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

artigo Souza *et al.* (2018) mostraram que as cavidades da  $\beta$ -CD estavam mais disponíveis quando eles utilizaram o ácido cítrico como agente reticulador. Após a obtenção do produto polimérico de  $\beta$ -CD nanopartículas de prata foram sintetizadas, aplicando o polímero de  $\beta$ -CD como redutor e estabilizador a 25°C.



Esquema 1 - Rotas sintéticas usadas por Souza *et al.* (2018) para obter o polímero de  $\beta$ -CD. Fonte: Própria (2020).

### 3.2 NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS

A International Standards Organisation (ISO/TC 146/SC 2/WG1 N 320) define como nanopartículas aquelas partículas cujo diâmetro nominal, (como geometria, aerodinâmica, área superficial, etc) são menores que 100 nm. Um nanômetro (nm) corresponde a um bilionésimo de 1 metro. Sendo assim, a nanotecnologia trabalha com pequenas estruturas ou materiais numa escala nanométrica.

Para Cao (2004) nanotecnologia não é apenas uma miniaturização de grandes estruturas à escala nanométrica, pois os materiais em escala nanométrica podem exibir propriedades físicas distintas da forma *bulk* (Figura 4), como por



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

exemplo, o ouro na forma bulk não apresenta propriedade catalíticas. Entretanto, o ouro na forma de nanocristais é um excelente catalisador em baixa temperatura, devido o aumento da área superficial.

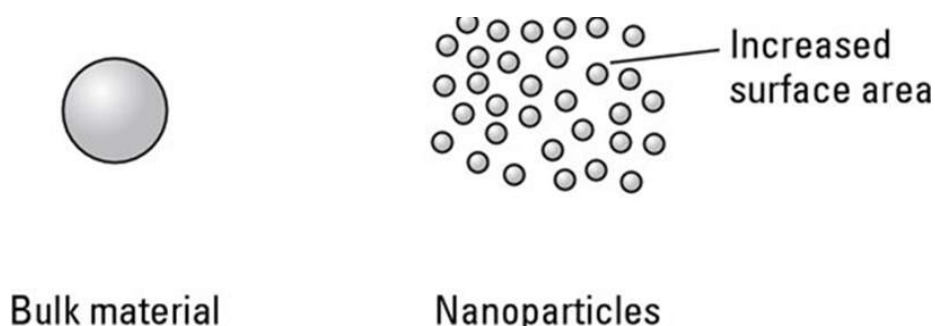


Figura 4: Representação de materiais na forma *bulk* e na forma de nanopartículas. Nota-se que há um aumento da área de superfície com nanopartículas. Fonte: Salem and El-Diastry (2013)

### 3.3 NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs)

Tão promitente quanto a área de polímeros de ciclodextrina são os estudos de síntese e estabilização de nanopartículas de prata (AgNPs), pois estas apresentam propriedades antimicrobianas, óticas e elétricas. As aplicações das AgNPs são variadas, como a área de cosméticos, de fibras compósitas e materiais criogênicos supercondutores (IRAVANI et al., 2014).

Tem-se buscado métodos de síntese de nanopartículas de prata que sejam menos prejudiciais a natureza, utilizando assim como alternativa agentes redutores naturais como sacarídeos ou ciclodextrinas em solventes menos danosos. O uso de polímero atuando como estabilizador na síntese de nanopartículas tem se provado um método promissor para controle do crescimento das partículas, limitação da oxidação e estabilização da sua dispersão (LI et al., 2017).

Há relato de novos polímeros estabilizadores que apresentam capacidade de adsorção e ainda atividade catalítica como apontado por Li et al. (2017). Em tal trabalho, partículas de prata com  $\beta$ -ciclodextrina foram obtidas a partir de condições alcalinas e foi verificada uma capacidade catalítica maior na redução de p-nitrofenol



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

por  $\text{NaBH}_4$  do que as AgNPs preparadas por métodos convencionais. Os autores utilizaram uma rota de síntese verde de nanopartículas de prata com  $\beta$ -CD como redutor e estabilizante. Os seus resultados experimentais indicaram que a superfície modificada por  $\beta$ -CD pode melhorar a atividade catalítica das nanopartículas de prata.

Em sua dissertação, Miguel (2012) sintetizou nanopartículas monometálicas de prata e ouro utilizando  $\beta$ -glucose, borohidreto de sódio e  $\beta$ -ciclodextrina como agente redutor dos íons metálicos. A autora alcançou resultados satisfatórios, com perfis de absorção bem definidos na obtenção de uma estrutura multicamada núcleo-concha. Ela fez testes com a  $\beta$ -ciclodextrina como agente redutor e estabilizador das nanopartículas. Além disto, a síntese de nanopartículas de prata com  $\beta$ -ciclodextrina envolveu um gasto energético considerável comparado ao uso de borohidreto de sódio.

### **3.4 PROPRIEDADES DO AZUL DE METILENO**

O azul de metileno (AM) é um corante heterocíclico aromático (Figura 5) solúvel em água e em álcool. Possui massa molecular de  $373,91 \text{ g mol}^{-1}$  e é quimicamente estável em condições ambiente padrão. Quando descartado em água ou em solo o AM não tende significativamente a evaporar. Já quando o corante AM é lançado na atmosfera, a tendência é ele se degrade por reação com radicais hidroxila produzidos fotoquimicamente (TEVES, 2003). O AM não bioacumula, pois seu fator de bioconcentração é menor que 100, que segundo a classificação da Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa (UN-ECE) para um reagente ser considerado bioacumulador o seu fator deve ser maior que 5000.

O AM é pouco tóxico e seu grupo cromóforo absorve intensamente na região do comprimento de onda de 664 nm no UV-visível, quando em solução aquosa. Este corante apresenta uma estrutura básica de caráter hidrofílico, mas quando é metilado apresenta hidrofobicidade (LIMA et al., 2004 apud LIMA et al 2007).



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

Segundo Lima et al. (2004) o azul de metileno possui tendência a formar agregados devido à presença de agentes agregadores como polieletrólitos, ou em função de solventes que favorecem a formação de agregados, como por exemplo, a água, dependendo da concentração de AM em solução. Devido a repulsão eletrostática o processo de auto-agregação pode ser minimizado pela inclusão na estrutura de substituintes carregados positiva ou negativamente, aumentando a hidrofilicidade do corante (MACHADO, 2000, GABRIELLI et al., 2003 apud Lima et al 2013).

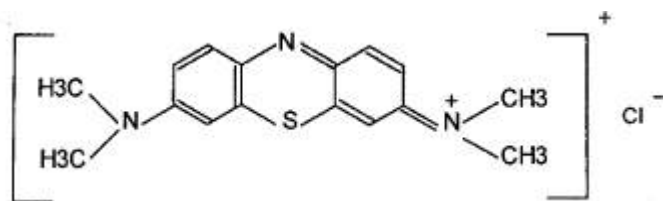


Figura 1: Estrutura molecular do azul de metileno. Fonte: Pizzutti et al (1997)

Um grande potencial para aplicação do AM está como agente fotossensibilizante na Terapia Fotodinâmica (TFD). Tardivo et al (2004, apud Lima et al. 2013) destaca que o azul de metileno apresenta uma boa eficiência fotodinâmica na morte de células cancerígenas.

### **3.5 LEGISLAÇÃO AZUL DE METILENO BRASIL**

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA é o órgão consultivo e deliberativo no Brasil que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90.

Na resolução nº 357 do CONAMA (2005) é disposto sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Na seção II referente à qualidade de água doce são observados que corantes provenientes de fontes antrópicas devem ser virtualmente ausentes:



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

“não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;” (CONAMA, 2005)

A resolução nº 357/2005 define virtualmente ausentes como aquilo que não é perceptível pela visão, olfato ou paladar;

### **3.6 FOTOCATÁLISE DO AZUL DE METILENO**

Para seguir as exigências das resoluções nº 357/2005 e nº 20/1986 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) tem-se utilizado técnicas no intuito de descontaminar os poluentes orgânicos, a exemplo da oxidação química, degradação microbiana, floculação, adsorção e degradação fotocatalítica. Sendo estes dois últimos considerados técnicas promissoras para remover poluentes orgânicos (MIRANDA, 2014).

Miranda (2014) define a degradação fotocatalítica como a irradiação (luz visível ou ultravioleta) sobre um semicondutor inorgânico. Este semicondutor sofrerá excitação eletrônica “promovendo” elétrons de sua banda de valência (BV) para uma banda de condução (BC), que gerará uma lacuna na banda de valência com potenciais positivos entre +2,0 V e +3,5 V.

Segundo Miranda (2014) este potencial é suficiente para gerar radicais HO· a partir de moléculas de água que se adsorvem na superfície do semicondutor, que podem posteriormente oxidar o contaminante orgânico. Este mecanismo de degradação (Figura 5) não se deve apenas ao radical hidroxila mas também por conta de outras espécies radicalares derivadas do oxigênio como o superóxido ( $O_2^-$ ) e o hidroperoxila ( $HO_2^-$ ), espécies estas que são formadas pela captura de elétrons fotogerados. Deste modo, neste processo de fotoexcitação eletrônica, o fotocatalisador será um agente oxidante ou um redutor muito eficiente (MIRANDA, 2014).





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

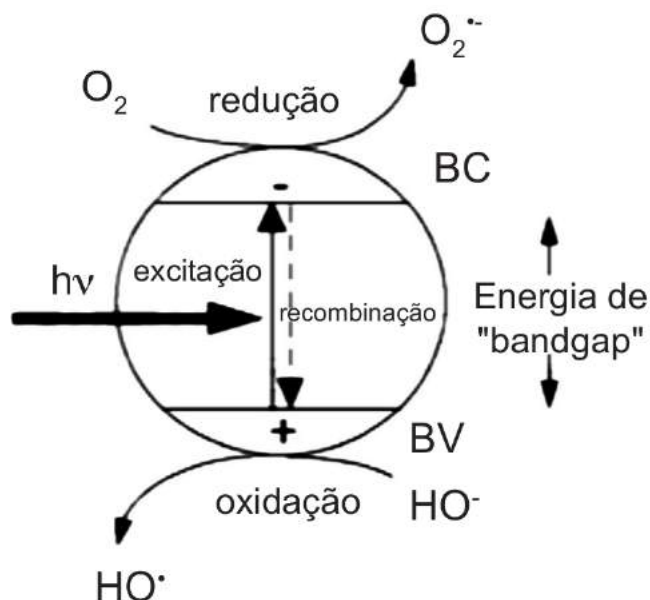


Figura 5: Mecanismo de fotocatalise de um semiconductor. Fonte: Andrade, 2011.

Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são os catalisadores mais utilizados em fotocatalise. Estes apresentam altos valores de band, que para ser ativado precisa de radiação ultravioleta. Porém, apenas 5% da energia da radiação solar corresponde a ultravioleta, o que representa uma limitação para a técnica de fotocatalise a partir do  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  (JORGE et al 2015).

Jorge et al (2015) apontam que há alguns impasses para a catálise heterogênea, primeiro é ativar um semiconductor sob radiação visível e segundo desafio é conseguir aumentar o tempo de vida dos portadores de carga. Como alternativa, Jorge et al (2015) sintetizaram o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) como semiconductor para a fotodegradação do azul de metileno sob radiação visível. Os autores colocaram o azul de metileno em baixas concentrações no fotoareador de bancada com lâmpada visível. Após a exposição por três horas tiveram uma degradação de 30 a 40% azul de metileno.

Tem-se buscado também rotas de fotodegradação do azul de metileno utilizando campo magnético, como na metodologia adotada por Miranda (2014), que apresenta como vantagem um custo mais baixo que as técnicas convencionais. A autora comparou dois fotocatalisadores magnéticos: a Hidrotalcita-óxido de ferro e a





**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

Hidrotalcita-TiO<sub>2</sub>-óxido de ferro intercalados com surfactantes aniônicos. Os ensaios de adsorção foram por bateladas, com uma concentração inicial de azul de metileno de 150 mg L<sup>-1</sup>. Em um dos catalisadores a autora obteve 96% de remoção da cor e 61% de remoção do carbono orgânico total do azul de metileno, em um tempo de 120 minutos.

Assim, considerando a relevância e urgência de desenvolver técnicas de descontaminação dos corpos hídricos causadas por corantes artificiais de atividades antrópicas, este trabalho propõe sintetizar e utilizar compósitos de polímeros de  $\beta$ -CD e nanopartículas de prata para recuperação ambiental, a partir da fotocatalise do azul de metileno.

#### **4 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a capacidade de compósitos de polímeros de  $\beta$ -CD e nanopartículas de prata para recuperação ambiental, a partir da fotocatalise do azul de metileno.

##### **4.1 Objetivos Específicos**

- Sintetizar o polímero de  $\beta$ -CD utilizando o ácido cítrico como agente reticulador;
- Padronizar a reação de fotocatalise do azul de metileno;
- Caracterizar o polímero de  $\beta$ -CD pela técnica de FTIR;
- Utilizar o polímero de  $\beta$ -CD como redutor e estabilizante de nanopartículas de prata;
- Avaliar a capacidade de degradação do polímero de  $\beta$ -CD com nanopartículas de prata na fotocatalise do azul de metileno;
- Utilizar o software *SciDavis* para tratamento dos dados e construção dos gráficos;

#### **5. METODOLOGIA**



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

**5.1 Reagentes e solventes**

Para a realização da síntese e dos testes foram utilizados os solventes e reagentes listados abaixo (Tabela 1) com suas respectivas fórmulas moleculares, pureza e fabricante.

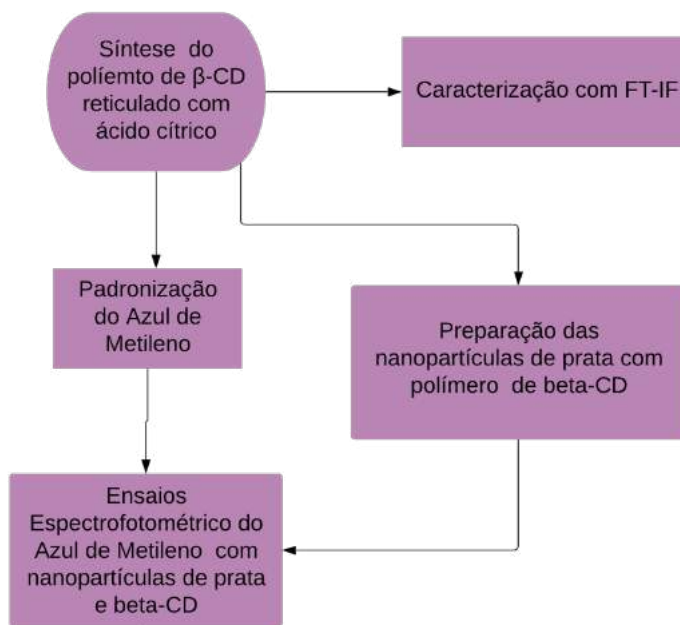
Reagente/Solvente	Fórmula Molecular	Pureza	Fabricante
Ácido Cítrico	$C_5H_9NO_4$	99%	Sigma
Fosfato de sódio dibásico	$Na_2HPO_4$	99%	Mesh
Nitrato de Prata	$AgNO_3$	99%	-
$\beta$ -Ciclodextrina	$C_{42}H_{70}O_{35}$	97%	Sigma
Etanol	$C_2H_6O$	-	Coperalcool
Azul de Metileno	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	-	-

Tabela 1- Reagentes e solventes utilizados nas sínteses. Fonte: Própria (2020)

As etapas envolvidas para realização deste plano de trabalho estão simplificadas no fluxograma abaixo (Esquema 2).



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**



Esquema 2- Etapas para síntese, caracterização e avaliação da capacidade de fotocatalise adsorção e catálise do polímero de  $\beta$ -CD. Fonte: Própria (2020)

## 5.2 Síntese de $\beta$ -CD com ácido cítrico (MÉTODO 1)

—Para a esterificação da  $\beta$ -CD com ácido cítrico catalisado por fosfato de sódio dibásico foi realizada uma adaptação da metodologia de BEDNARZ et al. (2011).

Uma solução aquosa de 0,5078 g ( $1,32 \text{ mol L}^{-1}$ ) de ácido e 0,2364 g ( $0,44 \text{ mol L}^{-1}$ ) de hidrogeno fosfato de sódio foi preparada em 2 mL de água. Em seguida, 0,5015 g ( $0,22 \text{ mol}$ ) de  $\beta$ -CD solução foi adicionado.

Posteriormente, a amostra foi aquecida em chapa de aquecimento a  $100^\circ\text{C}$  até toda água evaporar. A mistura foi transferida para uma placa de Petri e aquecida em estufa por 15 minutos à  $170^\circ\text{C}$ .

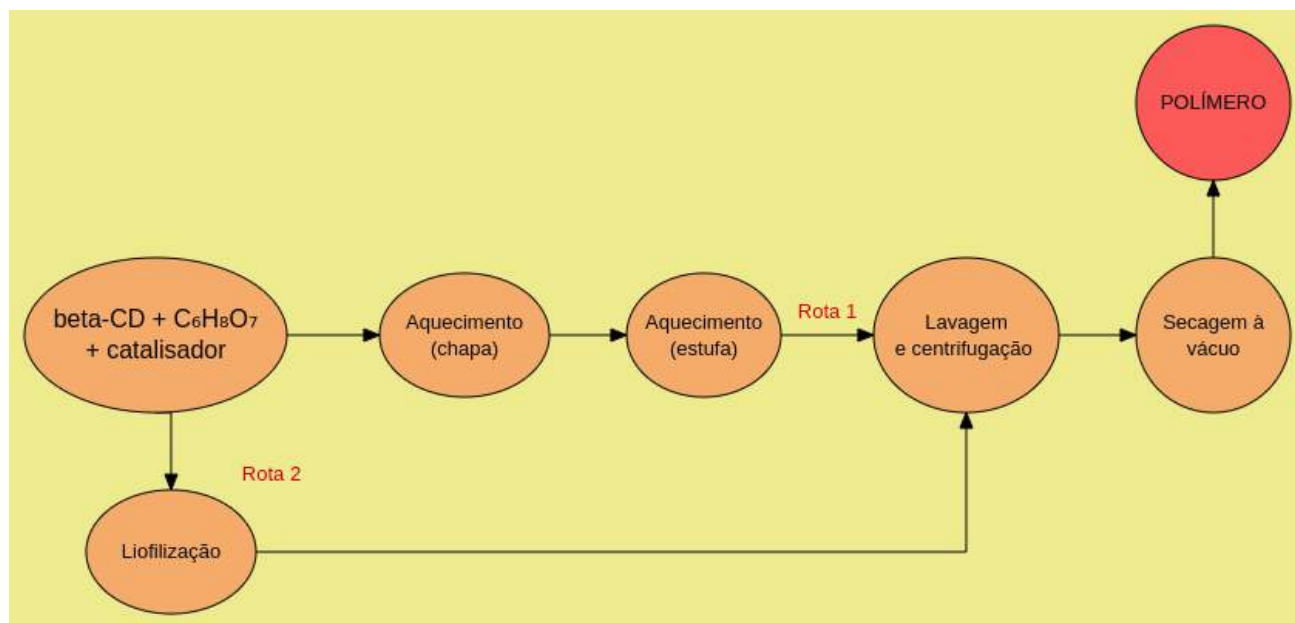
O sólido obtido foi lavado por três vezes com água destilada e centrifugado. Após isto, a amostra foi seca em dessecador sob vácuo dinâmico por 4 horas.

Como rota alternativa (ROTA 2), foi inserida também uma etapa de liofilização. As principais etapas sintéticas estão simplificadas no Esquema 3, a seguir:



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

007



Esquema 3 - Principais etapas de síntese do polímero de  $\beta$ -CD reticulado com ácido cítrico.  
Fonte: Própria (2020)

### 5.3 Polímero 2 (MÉTODO 2)

—Foi utilizado também um outro polímero como rota secundária para realização os ensaios de fotocatalise e fotólise do azul de metileno. O polímero adotado foi a  $\beta$ -ciclodextrina utilizando o ácido glutâmico como agente reticulador e octoato de estanho como catalisador.

Como havia estoque deste polímero, sido sintetizado pelo pela presente aluna de iniciação científica no PIBIC 2018-2019, não foi necessária a etapa de síntese novamente.

### 5.4 Preparação de nanopartículas de prata com polímero de $\beta$ -CD funcionalizado com ácido cítrico

A partir de uma solução estoque de  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$ , as nanopartículas foram sintetizadas utilizando uma concentração inicial de prata iônica:  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ . Para este sistema foram necessários  $300 \mu\text{L}$  da solução estoque para a etapa de diluição. Os ensaios foram realizados em duplicata.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

Foram colocados 3 mL da solução de  $\text{AgNO}_3$  em tubos falcon protegidos da luz e 30 mg do polímero de  $\beta$ -CD. Esses recipientes foram homogeneizados durante 30 segundos em um vórtex e, posteriormente, o sistema permaneceu em repouso por 15 minutos. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 5 minutos. Após a centrifugação, foi retirado o sobrenadante com a Pipeta de Pasteur e a amostra foi lavada com água deionizada. Centrifugou-se novamente e retirou-se o sobrenadante. Em seguida, a amostra foi colocada no dessecador a vácuo, protegida da luz, por 2 horas.

### **5.5 Ensaio de Fotólise e Fotocatálise**

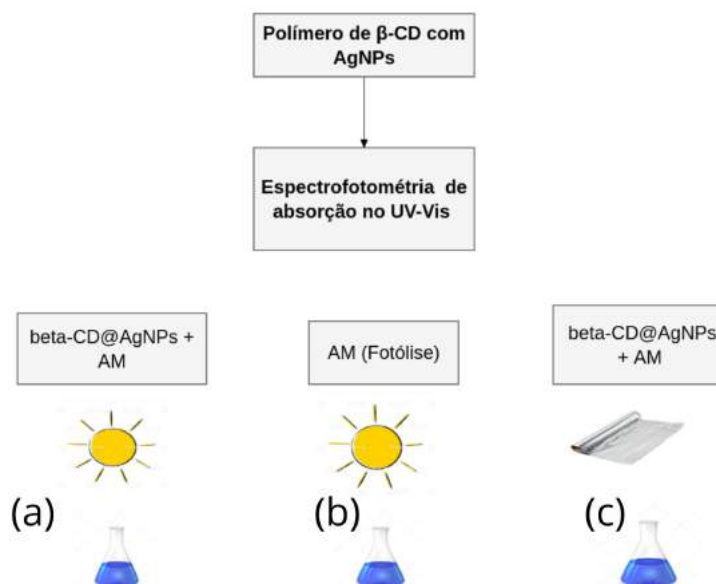
Para os testes fotocatalíticos da solução aquosa de azul de metileno foi feita uma adaptação da metodologia usada por Santos (2017) em seus ensaios de atividade fotocatalítica do material Diatomita/ $\text{ZnO}$ :ME para degradação do azul de metileno.

Foi testada a atividade fotocatalítica na presença de nanocompósito de  $\beta$ -CD@nanopartículas de prata, utilizando uma solução aquosa de azul de metileno (AM)  $6 \text{ mg L}^{-1}$  como agente de degradação. Os testes para cada material foram realizados individualmente, utilizando-se 30 mg do material fotocatalisador e 10 mL da solução de AM.

Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação magnética no escuro durante 20 min, com o objetivo de atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre a superfície do catalisador e o corante. Em seguida, o sistema foi exposto à radiação solar a fim de iniciar-se o processo de degradação fotocatalítica. O processo durou 2 h, no qual a cada 20 minutos foram recolhidas alíquotas de 1000  $\mu\text{L}$  na 1 h inicial e após 2 h foi retirada alíquota final (referente à 120 min de fotocatalise). Para se obter a concentração de AM ao longo do processo foram realizadas medidas do espectro de adsorção UV-Visível em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45 presente no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários da Universidade Federal de Sergipe.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**



Esquema 4 - Representação gráfica dos ensaios de fotólise e fotocatalise. Fonte: Autoria própria (2020)

Também foram realizados experimentos de controle para cada material e em duplicata (Esquema 4): (1) degradação do corante na ausência do fotocatalisador (fotólise) e (2) adsorção do corante na superfície do fotocatalisador na ausência de radiação solar (adsorção). As condições utilizadas durante estes testes foram as mesmas utilizadas na fotocatalise, ou seja, utilizou-se o mesmo tempo de reação, velocidade de agitação, irradiação de luz e mesmo horário de execução.

## 5.6 Espectroscopia no UV-Vis

As amostras líquidas referidas no tópico 5.5 sobre as etapas de fotólise e fotocatalise do azul de metileno foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular no UV-Vis em cubetas de quartzo de 1 mL, com caminho ótico de 1 cm, modelo UV-1800 da marca Shimadzu, localizado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), no Departamento de Química da UFS.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 Síntese de $\beta$ -CD com ácido cítrico**

Nos ensaios de síntese do nanocompósito de  $\beta$ -CD utilizando o ácido cítrico sem a etapa de liofilização (ROTA 1 do presente trabalho), mas com a etapa de secagem (Figura 6) foram obtidos materiais com diferentes aspectos texturais e de cores.



Figura 6 - Secagem do polímero de  $\beta$ -ciclodextrina reticulado com ácido cítrico. Fonte Própria (2020)

Os materiais com a textura gelatinosa apresentaram duas cores: um branco e dois amarelados; os que “caramelizaram” apresentaram dois aspectos: um de cor preta e outro de cor alaranjada (Figura 7).





**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

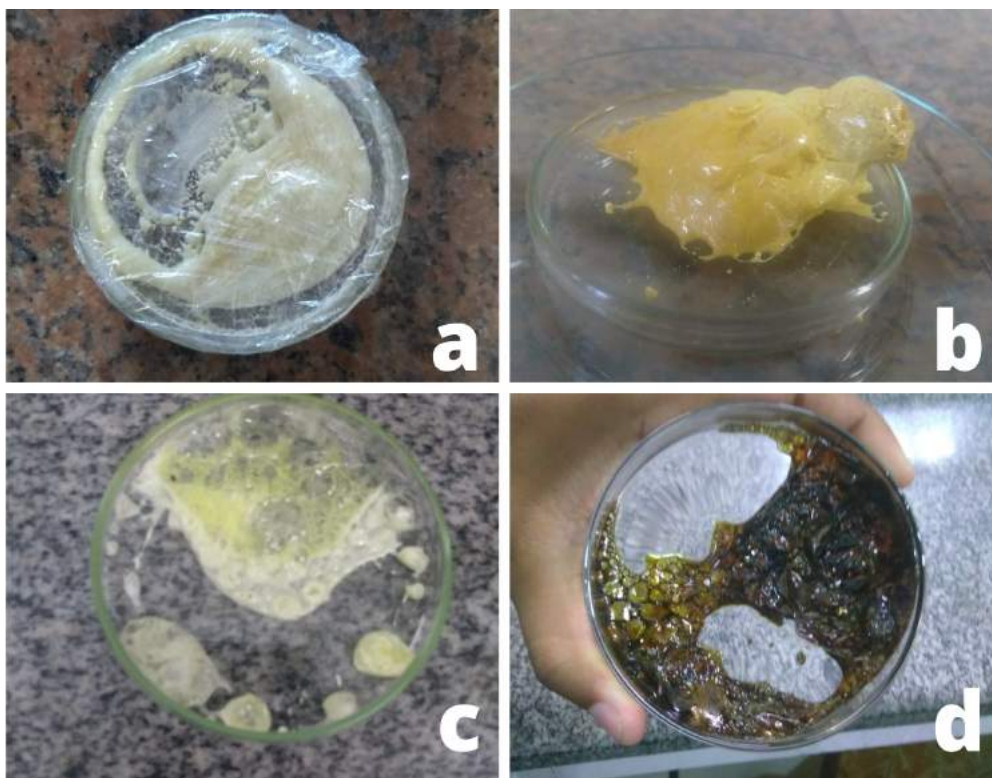


Figura 7 - Materiais obtidos na tentativa de síntese de polímero de  $\beta$ -CD com ácido cítrico sem a etapa de liofilização. Fonte: Própria (2020).

Entretanto, com base nos espectros da Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em nenhum dos produtos obtido, tanto os da ROTA 1 quanto os da ROTA 2, a reação de polimerização ocorreu. O uso da técnica de FTIR mostrou que não houve formação de nanocompósito de  $\beta$ -CD utilizando ácido cítrico. Consequentemente, os ensaios espectrofotométricos não foram possíveis para o nanocompósito de  $\beta$ -CD reticulado com ácido cítrico;

**(OBSERVAÇÃO:** O presente trabalho está deficiente dos gráficos dos resultados dos espectros da Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Isto aconteceu em razão da tabela no formato .txt estar no computador do Centro de Laboratório de Química Multiusuários - CLQM. Em virtude da pandemia, a presente aluna ficou impossibilitada de retornar à UFS para buscar os dados em .txt. e plotar os gráficos. Foi uma falha da presente aluna não ter salvo um pouco antes





**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

da suspensão das aulas em seu notebook. A presente aluna se compromete em adicionar os gráficos ao presente relatório após o retorno das aulas, e apresentá-los na Semana Acadêmica.)



Figura 8 - Polímero de  $\beta$ -CD reticulado com ácido cítrico com a etapa de liofilização.

Contudo, é comumente indicado na literatura que a obtenção do nanocompósito de  $\beta$ -ciclodextrina reticulado com ácido cítrico é reproduzível. Como por exemplo, Bednarz e colaboradores (2011) na preparação da CDs utilizaram ácido cítrico como agente reticulador e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  como catalisador, que foi a metodologia adaptada para o presente trabalho. Nas sínteses em temperaturas acima de  $160^\circ\text{C}$  numa razão molar de ácido cítrico para CD superior a 4 e em um tempo de reação superior a 10 minutos eles notaram que houve um favorecimento para a formação de um polímero insolúvel em água. No entanto, em baixas temperaturas e com um excesso menor de ácido cítrico, formaram-se ésteres cítricos solúveis em água de CD e uma diminuição da fração de polímero insolúvel foi observada. O teor de ciclodextrina foi determinada pelos autores pela descoloração da complexação de alaranjado de metila.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

Além disto, o polímero de  $\beta$ -ciclodextrina reticulado com ácido cítrico foi sintetizado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa em 2018 pela aluna de mestrado Viviane Costa de Souza (Figura 9).

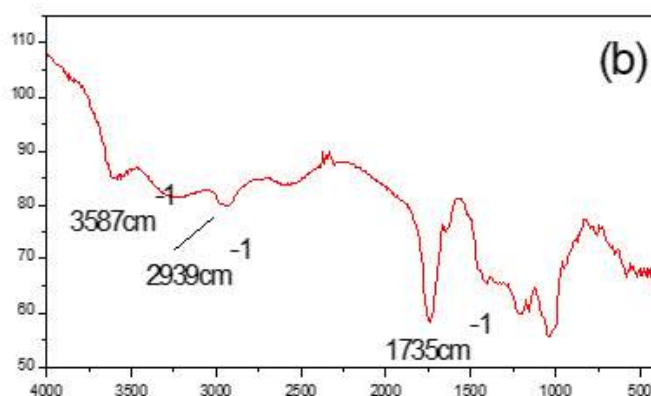


Figura 9- Espectro na região do infravermelho do polímero de  $\beta$ -CD reticulado com ácido cítrico. Fonte: De Souza, 2017.

A falta de êxito nos ensaios de síntese de  $\beta$ -CD com ácido cítrico do presente trabalho pode estar associado à temperatura de aquecimento do ácido cítrico ter sido acima do seu ponto de fusão (153 °C). Pois seguimos a temperatura adotada na metodologia de Bednarz de 170 °C, causando desidratação no anidrido e decomposição térmica (desidratação e descarboxilação) em ácidos/anidridos não saturados: cis-aconítico, trans-aconítico, citracônico, mesacônico, itacônico, e glutacônico. Fatores estes que foram apontados no trabalho de Bednarz e colaboradores (2011).



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

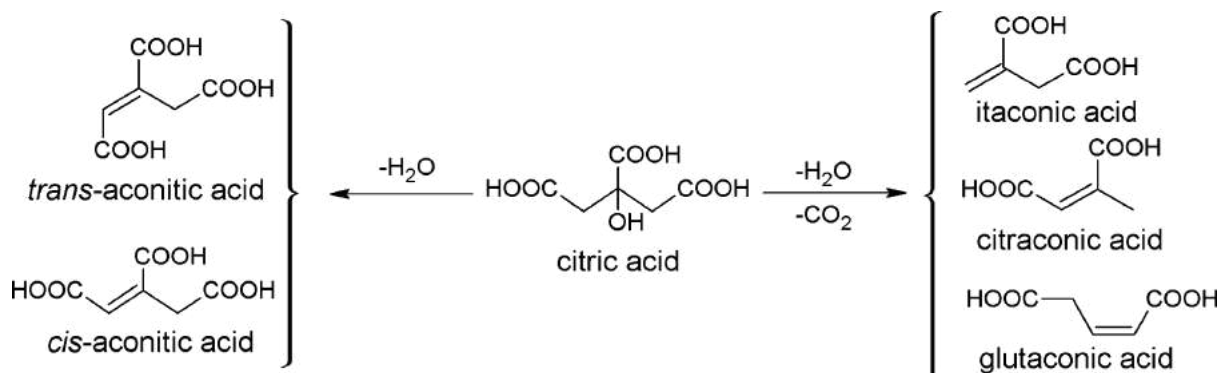


Figura 10 - Vias de degradação do ácido cítrico em altas temperatura. Fonte: Bednarz et al., 2011.

Segundo Bednarz et al. (2011) os anidridos são mais reativos que os ácidos, e quando um grupo hidroxila é presente, como acontece na CD que apresenta 21 grupos hidroxilas, pode ocorrer esterificação. Não somente o conteúdo de ácido carboxílico nas CDPs dependia na concentração de anidrido (sua taxa de formação volatilidade), mas também da reatividade e a temperatura.

## 6.2 Espectroscopia no UV-Vis

A técnica de espectroscopia no UV-Vis fundamenta-se na interação da radiação eletromagnética com o material a ser analisado, abrangendo o intervalo de comprimento de onda característicos do ultravioleta (200 a 400 nm) e na região do visível (400 a 800 nm). No caso de materiais metálicos em tamanhos nanométricos, ocorre uma ressonância plasmônica em sua superfície, que pode ser entendida como a oscilação dos elétrons de condução em fase com a radiação eletromagnética. Quando a superfície metálica é excitada por luz, as cargas que foram induzidas (característica dos plasmons de superfície) podem-se propagar como uma onda eletromagnética na interface entre materiais condutores e dielétricos (DE FARIAS E GONÇALVES, 2011).

Os elementos mais nobres, como o ouro e prata, possuem bandas de transição d-d o que faz com que a frequência do plasma seja deslocada para a parte visível do espectro, produzindo cor (DE FARIAS E GONÇALVES, 2011). Por este



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

motivo, a técnica de espectroscopia no UV-Vis é muito usada tanto na caracterização de nanopartículas metálicas em amostras sólidas quanto em suspensão, devido estes materiais apresentarem propriedade ópticas (MIGUEL, 2012; BINDHU e UMADEVI, 2013). Assim, é possível analisar as nanopartículas de prata e suas interações com a luz, observando a atuação do polímero de  $\beta$ -CD como agente redutor e estabilizador, a etapa de preparação das nanopartículas de prata em solução com o polímero de  $\beta$ -CD pode ser vista na Figura 11.



Figura 11 - Nanopartículas de prata em solução aquosa com polímero de  $\beta$ -ciclodextrina reticulado com ácido glutâmico. Fonte: Autoria Própria (2020).

A técnica de FTIR indicou em trabalhos anteriores (De Souza, 2017) que houve a reação de esterificação de nanocompósito de  $\beta$ -CD utilizando ácido glutâmico como agente reticulador, e por isto pôde-se dar seguimento aos ensaios de fotólise, fotocatalise e espectrofotométricos.

Os espectros de absorção na faixa de 500 a 700 nm para o azul de metileno mostram absorção máxima no comprimento de onda de 664 nm. Nos ensaios de absorção molecular no UV-Vis Observou-se a presença de três bandas de absorção do azul de metileno, compreendidas em 202 nm, 293 nm e o de maior intensidade



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

em 664,5 nm. A absorção nas proximidades de 200 nm indicaram a presença de anéis benzênicos na estrutura do corante.



Figura 10 - Soluções de azul de metileno 6mg/L (i) corante na presença nanocompósito de  $\beta$ -CD@nanopartículas de prata após exposição à radiação solar; (ii) corante sem nanocompósito e exposto à radiação solar [fotólise]; (iii) corante na presença nanocompósito de  $\beta$ -CD@nanopartículas de prata protegido da exposição de radiação solar. Fonte: Autoria Própria (2020)

Os ensaios espectrofotométrico da atividade fotocatalítica na presença de nanocompósito de  $\beta$ -CD@nanopartículas de prata da solução aquosa de azul de metileno indicaram uma fotodegradação do corante, pois houve um decaimento da banda de absorção na região de 664 nm. Este fato está associado a redução de concentração do grupo cromóforo do corante. A redução da banda de absorção máxima na região de 664 nm deve-se a N-desmetilação do azul de metileno, que implicou na clivagem do grupo cromóforo do corante (FREITAS et al., 2018).

**(OBSERVAÇÃO:** O presente trabalho está deficiente dos gráficos da Espectrofotometria de Absorção na Região UV-Visível indicando os resultados da



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

fotocatálise indicada na Figura 10. Isto aconteceu em razão da tabela no formato *.txt* estar no computador do Centro de Laboratório de Química Multiusuários - CLQM. Em virtude da pandemia, a presente aluna ficou impossibilitada de retornar à UFS para buscar os dados em *.txt* e plotar os gráficos. Foi uma falha da presente aluna não ter salvo um pouco antes da suspensão das aulas em seu notebook. A presente aluna se compromete em adicionar os gráficos ao presente relatório após o retorno das aulas, e apresentá-los na Semana Acadêmica.)

## **7. CONCLUSÃO**

Polímeros de  $\beta$ -ciclodextrinas reticuladas com ácido L-glutâmico se mostraram promissores para atuar como redutor e estabilizador na síntese de nanopartículas de prata e como fotocatalisador do azul de metileno por método ambientalmente amigável.

A redução da concentração e remoção de cor do azul de metileno verificados nos ensaios de fotólise e fotocatalise da presente pesquisa é um processo químico importante porque possibilita encontrar rotas eficientes na remoção de cor e concentração de corantes que são descartados em corpos hídricos, especialmente os que são despejados pela indústria têxtil.

## **8. PERSPECTIVAS FUTURAS**

- Realizar a avaliação morfológica da distribuição das nanopartículas de prata nos polímeros que será avaliada por microscopia eletrônica de transmissão.
- Realizar novos ensaios com partículas de prata com novas variáveis, como por exemplo, diferentes tamanhos de partículas e diferentes concentrações para verificar a eficiência da atividade fotocatalítica;
- Realizar novos ensaios de adsorção considerando como outras variáveis alteram a eficiência da capacidade da adsorção da  $\beta$ -CD. Verificar como o pH, temperatura, área superficial e potencial de carga zero podem influenciar no processo de adsorção do azul de metileno a partir da  $\beta$ -CD.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

- Realização de estudos de DQO (Demanda Química de Oxigênio) com a solução inicial do corante e com a fase líquida final após os testes de fotocatalise, como utilizado na metodologia de Nascimento (2018).
- Fazer análise por reflectância difusa das amostras em estado sólido das nanopartículas de prata.
- Verificar se as AgNPs no compósito manterão suas atividades fotocatalíticas mesmo repetindo ciclos, como foi testado por Murugadoss e Chattopadhyay (2008) em seus ensaios com o polímero de quitosana.

## **9. OUTRAS ATIVIDADES**

**Participações na VI Semana Acadêmica da UFS entre os dias 4 e 8 de novembro de 2019:**

- A bolsista foi monitora da SEMAC, carga horária de 20 horas
- Minicurso “Bioética em pesquisa com seres humanos”, carga horária 4 horas
- Comissão Organizadora do evento “Fundamentos do Diálogo entre Fé e Ciências Humanas”, carga horária 8 horas.
- Apresentação do trabalho intitulado "Avaliação Da Capacidade De Adsorção e da Atividade Catalítica De Polímeros De  $\beta$ -ciclodextrinas", sob orientação da Profa. Dra. Zaine Teixeira Camargo durante o 29º Encontro de Iniciação Científica - EIC, referente ao plano do trabalho do PIBIC 2018/2019

## **Visita Técnicas**

- Visita técnica ao Instituto de Análises e Pesquisas Forenses (IAPF) no dia 10 de março de 2020, sob orientação do prof. Dr. Alberto Wisniewski;





**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**



**Participação como ouvinte de Defesas de mestrado e doutorado**

- 15/08/2019: Douglas Costa Santos: Utilização De Pluronic F127 Funcionalizado Na Obtenção De Nanopartículas De Prata Com Ação Bactericida
- 19/02/2020: Jeanyne Leite da Rocha: Estudo Teórico Da Aplicação Da M-mof-74 No Carreamento De Fármacos.
- 19/02/2020: Yslaine Andrade de Almeida: Síntese E Caracterização Do Polipirrol Dopado Com Polissacarídeos Naturais Para Aplicação Como Um Biomaterial.

**Atividades realizadas durante a quarentena do COVID-19:**

- Participação de curso em: '*Postura e Imagem Profissional*', com carga horária de 10 hora(s), promovido pela Fundação Bradesco
- Participação de curso em: '*Fundamentos Do Design Gráfico*', com carga horária de 6 hora(s), promovido pela Fundação Bradesco





**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

- Participação de Live sobre o '*Panorama da Perícia Criminal no Brasil e em Sergipe*', promovido pelo Sindicato dos Peritos Oficiais de Sergipe, no dia 06 de maio de 2020 às 17 h.
- Submissão para concorrer a bolsa na '*Espanha no Programa para el Fortalecimiento para la Función Pública en América Latina*', para receber treinamento em 5 áreas: Políticas Públicas, Ética Pública, Criatividade e Inovação, Liderança e Habilidades Pessoais, e Tendências Globais e Sustentabilidade. Link do vídeo para representar a UFS: <https://www.youtube.com/watch?v=xG9NkqFz1EU&feature=youtu.be>
- Excel 2013 Intermediário, promovido pela fundação Bradesco.
- Gestão de Equipes Remotas, promovido pela Universidade Presbiteriana Mackenzie EaD;
- A arte e o cosmo, promovido pela UnB.

**Curso de Extensão promovidos pela UFS durante a COVID:**

- Palestra sobre Oratória
- Marketing e Estratégias de lançamento de produtos
- Marketing de Contéudo
- Tendências do Marketing
- O Universo e nós: bate-papos sobre Astronomia e Cosmologia
- Startups e Spin-offs: Novos modelos de Organizações
- Excel 2013 Intermediário
- A nanotecnologia e a indústria de celulose e papel

**10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

ANDRADE, G. R. S. Nanocompósitos baseados em quantum dots de CdS e CdS:Cu suportados em mercaptopropil-sílica: síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise [Dissertação]. São Cristóvão, Universidade Federal do Sergipe; 2011.

BEDNARZ, et al. Chemical structure of poly ( $\beta$ -cyclodextrin-co-citric acid). Journal of Applied Polymer Science, v. 119, n. 6, p. 3511-3520, 2011.

BINDHU, M. R.; UMADEVI, M. Synthesis of monodispersed silver nanoparticles using Hibiscus cannabinus leaf extract and its antimicrobial activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 101, p. 184-190, 2013.

CAO, G. Nanostructures and nanomaterials, Synthesis, properties and applications, Imperial College press. 448p., 2004.

CHALLA, R.; AHUJA, A.; ALI, J.; KHAR, R.K. Cyclodextrins in drug delivery: na update review. AAPS Pharmscytch. Article 43, India, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA (Brasil). Resolução nº 357 de 2005. Brasília, 2005.

CRINI, N.M.; CRINI, G. Environmental applications of water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. Progress in Polymer Science. 2012.

DE FARIAS, M A. ; GONÇALVES, M. C.; Superfície de ressonância plasmônica de nanoesferas de prata: efeito da razão estabilizante/precursor na dimensão da nanopartícula. Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Físico-Química, Campinas, São Paulo. 2011

DE SOUZA, V.C. BARROS, C.H.N.; TASIC, L.; GIMENEZ, I.F.; TEIXEIRA CAMARGO, Z. Synthesis of cyclodextrin polymers containing glutamic acid and their use for the synthesis of Ag nanoparticles. Carbohydr. Polym. 2018, 202, 11–19.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

DE SOUZA, V.C. Polímeros de  $\beta$ -ciclodextrina: síntese, caracterização e utilização na obtenção/estabilização de nanopartículas de prata. Aracaju: Editora UFS: 2017.

El-Diasty, A.I.; Ragab, A.M.S. Applications of nanotechnology in the oil & gas industry: Latest trends worldwide & future challenges in Egypt. In North Africa Technical Conference and Exhibition; Society of Petroleum Engineers: Cairo, Egypt, 2013.

IRAVANI, S.; KORBKANDI, H.; MIRMOHAMMADI, S. V.; ZOLFAGHARI, B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. Research in Pharmaceutical Sciences. p.385–406, 2014.

ISO/TC 146/SC 2/WG1 N 320. Characterizing and assessing occupational exposures to ultrafine nanometre-diameter and nanometre-structured aerosol particles.

JORGE, I. R., TAVARES, F. P., SANTOS, K. G. (2015). Remoção do Corante Azul de Metileno no Tratamento de Efluentes por Adsorção em Bagaço de Cana de Açúcar. p. 491-500 . In Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, ENEMP 2015 [=Blucher Engineering Proceedings]. São Paulo: Blucher. <https://doi.org/10.5151/ENEMP2015-LE-730>.

LI, P. et al. Green synthesis of  $\beta$ -CD-functionalized monodispersed silver nanoparticles with enhanced catalytic activity. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 520, p. 26-31, 2017.

LIMA, A.; et al. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de metileno. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2007.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

MIGUEL, C. S. C; Síntese e Caracterização De Nanopartículas De Feo X /Au/Ag em Multicamada Núcleo-concha. Universidade Da Madeira, Centro de Química da Madeira Campus Universitário da Penteada, Funchal - Portugal Setembro, 2012.

MIRANDA L. D. L. Hidrotalcita-óxido de ferro e hidrotalcita-TiO<sub>2</sub>-óxido de ferro magnético intercalados com surfactantes aniônicos: estudos de adsorção e fotodegradação do corante catiônico azul de metileno. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014, p. 99.

MURUGADOSS, A.; CHATTOPADHYAY, A. A „green“ chitosan–silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. Nanotechnology. v.19, p.15603 - 15612, 2008.

NIKITENKO, N. A.,; PRASSOLOV, V. S. (2013). Non-viral delivery and therapeutic application of small interfering RNAs. Acta Naturae, 5, 35–53.

OLIVEIRA, M. F. et al Electrospun nanofibers of polyCD/PMAA polymers and their potential application as drug delivery system. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2015. arxiv.

PIZZUTTI, I. R.; SCHWERZ, L.; VIARO, N. S. S.; ADAIME, M. B. Estudo da determinação dos grupos silanóis (---Si-OH) em sílica - aplicação à materiais de recheio utilizados em cromatografia gasosa. Química Nova, v. 20, p. 267-269, 1997.

FREITAS, R.; REIS, E.; REIS, C.; DAMASCENO, O. Estudo da degradação de azul de metileno por eletrólise sob plasma elétrico de alta tensão e baixa corrente. Universidade Federal de Viçosa, 2018.

SANTOS, Y. H. Síntese e caracterização de nanocristais de ZnO suportados e não suportados em diatomita e aplicação fotocatalítica. 2017. 97 f. Dissertação



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

(Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.

SZEJTLI, J. Cyclodextrin technology. 1rd ed.; Springer Science & Business Media, Hungary, 2013.

TEVES, L. U. de.; Ficha De Informação De Segurança De Produto Químico: Azul de Metileno. Diadema, Faculdades Oswaldo Cruz, 2003. Disponível em: <<http://www.jtbaker.com/cgi-bin/msds.pl?searchdata=Q473&int=false>>. Acesso 04 de out. de 2019.

ZHAO, D.; ZHAO, L.; ZHU, C.S.; HUANG, W.Q.; HU, J.L. Water-insoluble b-cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. J Incl Phenom Macrocycl Chem. n.63, p. 195-201, 2009.